

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-259434

(43)Date of publication of application : 25.09.2001

(51)Int.CI.

B01J 35/02
A61L 9/00
B01D 53/86
B01J 21/06

(21)Application number : 2000-082680

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 23.03.2000

(72)Inventor : SUZURISATO YOSHIYUKI
KITA HIROSHI

(54) INORGANIC SEMICONDUCTOR HAVING ORGANIC EL DEVICE OR LED, AND DEODORIZING, ANTIBACTERIAL, ANTIMOLD AND CONTAMINATION PREVENTING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device free from mercury which can realize high efficiency, saving of the electric power and saving of the space and which can be made flexible in a deodorizing, antibacterial, contamination preventing or antimold device which uses an inorganic semiconductor photocatalyst.

SOLUTION: The inorganic semiconductor is equipped with a light-emitting light source of an organic EL or LED. The deodorizing device, contamination preventing device, or antibacterial or antimold device is equipped with a light-emitting light source of an organic EL or LED.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-259434

(P 2 0 0 1 - 2 5 9 4 3 4 A)

(43) 公開日 平成13年9月25日 (2001. 9. 25)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テ-マコード' (参考)
B01J 35/02		B01J 35/02	J 4C080
A61L 9/00		A61L 9/00	C 4D048
B01D 53/86		B01J 21/06	A 4G069
	ZAB	B01D 53/36	H
B01J 21/06			ZAB J
		審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全36頁)	

(21) 出願番号 特願2000-82680 (P 2000-82680)

(22) 出願日 平成12年3月23日 (2000. 3. 23)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 研里 善幸

東京都日野市さくら町1 コニカ株式会社内

(72) 発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1 コニカ株式会社内

(74) 代理人 100094710

弁理士 岩間 芳雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機EL素子もしくはLEDを併せ持つ無機半導体、脱臭、抗菌、防かび及び防汚装置

(57) 【要約】

【課題】 無機半導体光触媒を用いる脱臭・抗菌・防汚・防かび装置において、高効率、省電力、省スペースができ、かつ、フレキシブルとすることが可能で水銀フリーな装置を提供すること。

【解決手段】 有機ELもしくはLEDの発光光源を併せ持つ無機半導体及び有機ELもしくはLEDの発光光源を併せ持つ脱臭装置、防汚装置、抗菌、防かび装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機EL素子もしくはLEDの発光光源を併せ持つことを特徴とする無機半導体。

【請求項2】 有機EL素子もしくはLED発光光源の発光色が紫色領域ないしは紫外領域にあることを特徴とする請求項1に記載の無機半導体。

【請求項3】 発光光源が面状であることを特徴とする請求項1または2に記載の無機半導体。

【請求項4】 有機EL素子もしくはLEDの発光光源と、該発光により励起される無機半導体とを併せ持つことを特徴とする装置。

【請求項5】 有機EL素子もしくはLED発光光源の発光色が紫色領域ないしは紫外領域にあることを特徴とする請求項4に記載の装置。

【請求項6】 発光光源が面状であることを特徴とする請求項4または5に記載の装置。

【請求項7】 無機半導体が TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_3 からなる群から選ばれた1種の金属酸化物を含む無機半導体からなることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の装置。

【請求項8】 無機半導体に TiO_2 が含有されることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の装置。

【請求項9】 無機半導体が TiO_2 であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の装置。

【請求項10】 無機半導体にルチル型チタニアが含有されることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の装置。

【請求項11】 無機半導体にアパタイト被膜チタニアを含有することを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の装置。

【請求項12】 無機半導体が有機・無機傾斜膜であることを特徴とする請求項6～11のいずれかに記載の装置。

【請求項13】 無機半導体を、発光光源表面に直接的にもしくは間接的に接するように設けたことを特徴とする請求項6～12のいずれかに記載の装置。

【請求項14】 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にある有機EL素子と該有機EL素子と発光により励起可能な TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_3 からなる群から選ばれた1種の金属酸化物を含む無機半導体とを併せ持つことを特徴とする装置。

【請求項15】 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にあるLEDと該LEDの発光により励起可能な TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_3 からなる群から選ばれた1種の金属酸化物を含む無機半導体とを併せ持つことを特徴とする装置。

【請求項16】 発光色が紫色領域ないしは紫外領域に

ある有機EL素子と該有機EL素子の発光により励起可能な TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_3 からなる群から選ばれた1種の金属酸化物を含む無機半導体とを併せ持つことを特徴とする装置。

【請求項17】 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にある有機EL素子と該有機EL素子の発光により励起可能な TiO_2 含有無機半導体を併せ持つことを特徴とする装置。

10 【請求項18】 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にあるLEDと該LEDの発光により励起可能な TiO_2 含有無機半導体を併せ持つことを特徴とする装置。

【請求項19】 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にある光を発する有機EL素子と該有機EL素子の発光により励起可能なアパタイト被膜チタニア含有無機半導体を併せ持つことを特徴とする装置。

【請求項20】 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にあるLEDと該LEDの発光により励起可能なアパタイト被膜チタニア含有無機半導体を併せ持つことを特徴とする装置。

20 【請求項21】 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にある有機EL素子と該有機EL素子の発光により励起可能な有機・無機傾斜膜を併せ持つことを特徴とする装置。

【請求項22】 無機半導体を、発光光源表面に直接的にもしくは間接的に接するように設けたことを特徴とする請求項14～21のいずれかに記載の装置。

【請求項23】 請求項6～22のいずれかに記載の装置を有することを特徴とする脱臭装置。

30 【請求項24】 請求項6～22のいずれかに記載の装置を有することを特徴とする防汚装置。

【請求項25】 請求項6～22のいずれかに記載の装置を有することを特徴とする抗菌、防かび装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 有機EL素子もしくはLEDと無機半導体を併せ持つ無機半導体及び脱臭、抗菌、防かび及び防汚等の装置に関する。

【0002】

40 【従来の技術】 従来から光を照射することにより、物質の分解や酸化を促進する活性を示す光触媒が知られているが、最近この光触媒を利用して硫黄酸化物や窒素酸化物等の大気汚染物質を除去する試み等がなされてきている。また、それら光触媒として酸化チタンを用いる試みもなされている（例えば、特開平6-385号公報、同6-49677号公報、同6-39285号公報等参照）。

【0003】 ところで、近年、地球環境汚染に対する関心が高まっている中で、大気中の CO_2 、 NO_x 及び SO_x などの物質を除去する要請が高まり、また、これら有

害物質を除去してアメニティー空間を創出する構想もみられているように、居住空間の脱臭・抗菌・防汚・防かび等への要請がますます強くなっている。そこで、このような汚染物質等を除去するために、上述の無機半導体光触媒を利用することが考えられる。

【0004】光触媒機能を発現させるための発光部としては紫外線を多く含む光源を用いることが望ましい。これは無機半導体触媒が可視部にほとんど吸収を持たず、紫外域に吸収を有するからである。しかし、一般的に、居住空間内で脱臭・抗菌・防汚・防かび等に無機半導体触媒を使用する場合、光触媒機能を発現させるための発光部として、蛍光灯に頼らざるを得ない。蛍光灯からは紫外線が射出されるが、この紫外線は人体に有害であるため、蛍光灯等はその射出光に紫外線を極力含まないように改良がなされている。そのため、充分な光触媒能が得られないのが現状である。

【0005】更に、蛍光灯に代表される発光に用いる放電管は基本的に大きくならざるを得ない。そのため、狭い場所での脱臭・抗菌・防汚・防かびを無機半導体触媒をもって行うことができない。更に、蛍光灯に代表される放電管は起電圧、消費電力が大きいために使用する場所が限られてしまう。また、蛍光灯は剛直であり、フレキシブルな構造の中で用いることができない。さらに蛍光灯の内部には有害である水銀を含有しているため、万が一蛍光灯が破損したとき人体に危険な状態になる等の問題点もある。さらには廃棄するときの水銀の処理にも問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、無機半導体光触媒を用いる脱臭・抗菌・防汚・防かび装置において、高効率、省電力、省スペースができ、かつ、フレキシブルとすることが可能で水銀フリーな装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決する手段】本発明者らは前記の脱臭・抗菌・防汚・防かび装置を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、発光源に有機EL素子、LEDを用いた脱臭・抗菌・防汚・防かび装置が、その目的に適合しうることを見出し、本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0008】すなわち、本発明の上記目的は、

- (1) 有機EL素子もしくはLEDの発光源を併せ持つことを特徴とする無機半導体。
- (2) 有機EL素子もしくはLEDの発光源の発光色が紫色領域ないしは紫外領域にあることを特徴とする上記(1)に記載の無機半導体。
- (3) 発光源が面状であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の無機半導体。
- (4) 有機EL素子もしくはLEDの発光源と、該発光により励起される無機半導体とを併せ持つことを特徴

とする装置。

(5) 有機EL素子もしくはLEDの発光源の発光色が紫色領域ないしは紫外領域にあることを特徴とする上記(4)に記載の装置。

(6) 発光源が面状であることを特徴とする上記

(4) または(5)に記載の装置。

(7) 無機半導体が TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_3 からなる群から選ばれた1種の金属酸化物を含む無機半導体から

10 なることを特徴とする上記(4)～(6)のいずれかに記載の装置。

(8) 無機半導体に TiO_2 が含有されることを特徴とする上記(4)～(6)のいずれかに記載の装置。

(9) 無機半導体が TiO_2 であることを特徴とする上記(4)～(6)のいずれかに記載の装置。

(10) 無機半導体にルチル型チタニアが含有されることを特徴とする上記(4)～(6)のいずれかに記載の装置。

(11) 無機半導体にアパタイト被膜チタニアを含有す

20 ることを特徴とする上記(4)～(6)のいずれかに記載の装置。

(12) 無機半導体が有機・無機傾斜膜であることを特徴とする上記(6)～(11)のいずれかに記載の装置。

(13) 無機半導体を、発光源表面に直接的にもしくは間接的に接するように設けたことを特徴とする上記(6)～(12)のいずれかに記載の装置。

(14) 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にある有機

30 EL素子と該有機EL素子と発光により励起可能な TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_3 からなる群から選ばれた1種の金属酸化物を含む無機半導体とを併せ持つことを特徴とする装置。

(15) 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にあるLEDと該LEDの発光により励起可能な TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_3 からなる群から選ばれた1種の金属酸化物を含む無機半導体とを併せ持つことを特徴とする装置。

(16) 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にある有機

40 EL素子と該有機EL素子の発光により励起可能な TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_3 からなる群から選ばれた1種の金属酸化物を含む無機半導体とを併せ持つことを特徴とする装置。

(17) 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にある有機EL素子と該有機EL素子の発光により励起可能な TiO_2 含有無機半導体を併せ持つことを特徴とする装置。

(18) 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にあるLEDと該LEDの発光により励起可能な TiO_2 含有無機半導体を併せ持つことを特徴とする装置。

(19) 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にある光を発する有機EL素子と該有機EL素子の発光により励起可能なアパタイト被膜チタニア含有無機半導体を併せ持つことを特徴とする装置。

(20) 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にあるLEDと該LEDの発光により励起可能なアパタイト被膜チタニア含有無機半導体を併せ持つことを特徴とする装置。

(21) 発光色が紫色領域ないしは紫外領域にある有機EL素子と該有機EL素子の発光により励起可能な有機・無機傾斜膜を併せ持つことを特徴とする装置。

(22) 無機半導体を、発光源表面に直接的にもしくは間接的に接するように設けたことを特徴とする上記(14)～(21)のいずれかに記載の装置。

(23) 上記(6)～(22)のいずれかに記載の装置を有することを特徴とする脱臭装置。

(24) 上記(6)～(22)のいずれかに記載の装置を有することを特徴とする防汚装置。

(25) 上記(6)～(22)のいずれかに記載の装置を有することを特徴とする抗菌、防かび装置。

によって達成される。

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、電界により発光する発光体は紫外・赤外領域等のどの領域で発光してもよいが、紫外領域または紫色領域に発光することが望ましい。ここでいう紫色領域とは以下の条件を満たす領域であればどちらでもよい。

1. CIE色度計でのパープルからパープリッシュブルーを含む領域。

2. 発光スペクトルでは縦軸を発光強度、横軸を波長(nm)としたときの波長430nm以上のスペクトルの面積(A1)と波長430nm未満のスペクトルの面積(A2)の比(A1/A2)が0.8以下である領域。(0.4以下であることがさらに好ましい。)

【0010】発光源が面状であるとは発光可能な光源全体が面状となっていることであり、面状とは二次元方向に広がった面をいい、好ましくはシート状である。しかし、この面は湾曲させたような形でもよい。大きさは好ましくは0.1mm²～5m²で、さらに好ましくは1mm²～1m²である。

【0011】本発明の発光源は、電界により発光する有機EL素子あるいはLED(発光ダイオード)であれば特に制限はない。LEDの一例としては、窒化ガリウム(GaN)等の無機発光ダイオードが挙げられ、有機EL素子の一例としては、紫外発光する有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)材料(OLED)が挙げられる。具体的に紫外発光する有機EL材料としては、例えば、特開平3-152897号公報の第3ページ右上欄2行目～第4ページ左上欄下から5行目に記載されている化合物が挙げられ、それ以外では下記化合物がその

範疇に入るがこれらに限られるものではない。

【0012】以下に有機EL素子について詳細に説明する。有機EL素子は、基本的には一対の電極の間に発光層を挟持し、必要に応じ正孔注入層や電子注入層を介在させた構造を有している。具体的には、

(i) 陽極/発光層/陰極

(ii) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極

(iii) 陽極/発光層/電子注入層/陰極

(iv) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極

10などの構造がある。

【0013】上記発光層は、(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってよいが、どちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。

【0014】この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における発光材料として公知のものを用いることができる。このような発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調により、様々な化合物を用いることができる。発光層は、例えば、蒸着法、スピンドル法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であること30が好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。

【0015】また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの接着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンドル法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm～5μmの範囲である。

【0016】このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とした陽極が好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソ

グラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

【0017】この陽極より発光を取り出す場合には、陽極の透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選ばれる。

【0018】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とした陰極が用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(AI₂O₃)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(AI₂O₃)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。

【0019】該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50nm~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0020】次に、必要に応じて設けられる正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在することにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層の材料(以下、正孔注入材料という)については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0021】上記正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔注入材料としては、例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔注入材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0022】上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MT DATA)などが挙げられる。また、p型-Si、p型-SiCなどの無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。

【0023】この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば、真空蒸着法、スピントロート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度である。この正孔注入層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。さらに、必要に応じて用いられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0024】この電子注入層に用いられる材料（以下、電子注入材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討した結果、電子注入材料として用い得ることが分かった。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。

【0025】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子注入材料として用いることができる。

【0026】その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニンまたはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも電子注入材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入材料として用いることができるし、正孔注入層と同様に、n型-Si、n型-SiCなどの無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0027】この電子注入層は、上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピントロート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、

通常は5nm～5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0028】次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10nm～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。

【0029】この薄膜化の方法としては、前記の如くスピントロート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつpinホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～450℃、真空中度 10^{-6} ～ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01nm～50nm/秒、基板温度50℃～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

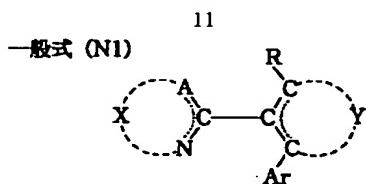
【0030】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50nm～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0031】このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5V～40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0032】発光層として以下の一般式(N1)、(A1)、(A2)、(A3)、(B1)、(C1)、(D1)、(E1)、(F1)及び(F2)で表される化合物を用いることができる。

【0033】

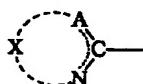
【化1】



[式中、Arはアリール基を表し、Aは炭素原子、窒素原子、硫黄原子または酸素原子を表し、XはA、CおよびNとともに5員または6員の含窒素芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表し、Yは3つの炭素原子とともに5員または6員の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。式中のC—N結合、C—A結合、C—C結合は単結合または2重結合を表し、Rは水素原子または置換基またはArを表す。また、

【0034】

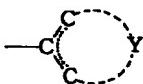
【化2】



で表される含窒素芳香族複素環および

【0035】

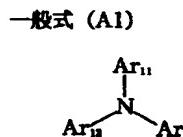
【化3】



で表される芳香族炭化水素環または芳香族複素環は炭化水素環または複素環を縮合環として有していてよい。】

【0036】

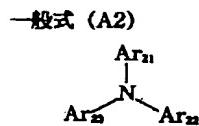
【化4】



[式中、Ar₁₁、Ar₁₂およびAr₁₃はそれぞれ独立にアリール基または芳香族複素環基を表す。ただし、一般式 (A1) で表される化合物の分子内には少なくとも2つの内部回転異性性を付与しうる結合軸を持つアリール基が存在する。】

【0037】

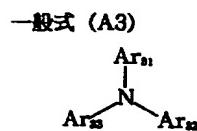
【化5】



[式中、Ar₂₁、Ar₂₂およびAr₂₃はそれぞれ独立に内部回転異性性を付与しうる結合軸を持つアリール基を表す。】

【0038】

12
【化6】



[式中、Ar₃₁、Ar₃₂およびAr₃₃はそれぞれ独立にアリール基または芳香族複素環基を表す。ただし、Ar₃₁、Ar₃₂およびAr₃₃の少なくとも2つは1,1'-ビナフチル部分を有するアリール基である。】

10 【0039】

【化7】

一般式 (B1)



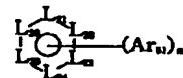
[式中、Ar₄₁およびAr₄₂はそれぞれ独立にアリール基または芳香族複素環基を表し、L₁₁、L₁₂およびL₁₃は5員の芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表し、L₁₁、L₁₂およびL₁₃のうち少なくとも1つは

20 =N—、—N(R₄₁)—、—S—または—O—を表し、R₄₁は水素原子または置換基を表す。ただし、Ar₄₁、Ar₄₂およびR₄₁のうち少なくとも1つは、内部回転異性性を付与しうるC₂対称軸が存在するビアリール基またはその部分を有する基である。また、隣接する置換基同士は互いに縮合して飽和または不飽和の環を形成してもよい。】

【0040】

【化8】

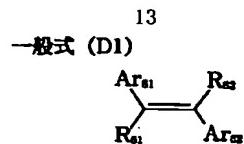
一般式 (C1)



[式中、Ar₅₁はアリール基または芳香族複素環基を表し、nは0から6の整数を表し、nが2以上のとき複数のAr₅₁は同じであっても異なっていてもよく、また、L₂₁、L₂₂、L₂₃、L₂₄、L₂₅およびL₂₆は6員の含窒素芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。ただし、L₂₁、L₂₂、L₂₃、L₂₄、L₂₅およびL₂₆のうち少なくとも1つは=N—または—N(R₅₁)—(R₅₁は水素原子または置換基を表す。)を表す。ただし、Ar₅₁およびR₅₁のうち少なくとも1つは、内部回転異性性を付与しうるC₂対称軸が存在するビアリール基またはその部分を有する基である。また、隣接する置換基同士は互いに縮合して飽和または不飽和の環を形成してもよい。】

40 【0041】

【化9】

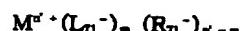


[式中、 $A_{r_{61}}$ および $A_{r_{62}}$ はアリール基または芳香族複素環基を表し、 R_{61} および R_{62} は水素原子または置換基を表す。ただし、 $A_{r_{61}}$ 、 $A_{r_{62}}$ 、 R_{61} および R_{62} のうち少なくとも 1 つは、内部回転異性性を付与しうる C_2 対称軸が存在するビアリール基またはその部分を有する基である。また、隣接する置換基同士は互いに結合して飽和または不飽和の環を形成してもよい。]

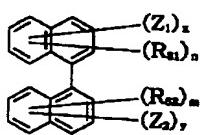
【0042】

【化10】

一般式 (E1)



一般式 (F1)



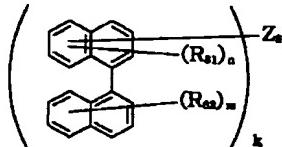
[式中、 Z_1 および Z_2 は、それぞれ独立に 1 倍の発光性化合物残基を表し、 Z_k は k 倍の発光性化合物残基を表す。 k は 1 ~ 8 の自然数を表す。 x は 1 ~ 3 の自然数を表し、 y は 0 ~ 3 の整数を表す。 x が 2 以上のときは複数の Z_1 は同じであっても異なっていてもよく、 y が 2 以上のときは複数の Z_2 は同じであっても異なっていてもよく、さらに x および y が共に 1 以上のときは Z_1 と Z_2 は同じであっても異なっていてもよい。 R_{61} および R_{62} はそれぞれ独立に置換基を表し、 n は 0 ~ 4 の整数を表し、 m は 0 ~ 4 の整数を表す。 n が 2 以上のときは複数の R_{61} は同じであっても異なっていてもよく、また互いに縮合して環を形成してもよい。 m が 2 以上のときは複数の R_{62} は同じであっても異なっていてもよく、また互いに縮合して環を形成してもよく、さらに n および m が共に 1 以上のときは R_{61} と R_{62} は同じであっても異なっていてもよい。また、 Z_1 、 Z_2 で表される一倍の発光化合物残基及び R_{61} 、 R_{62} で表される置換基は、ナフタレン環と縮合環を形成してもよい。]

【0044】一般式 (N1)、(A1)、(A2)、(A3)、(B1)、(C1) および (D1) において、 A_r 、 $A_{r_{11}}$ 、 $A_{r_{12}}$ 、 $A_{r_{13}}$ 、 $A_{r_{21}}$ 、 $A_{r_{22}}$ 、 $A_{r_{23}}$ 、 $A_{r_{31}}$ 、 $A_{r_{32}}$ 、 $A_{r_{33}}$ 、 $A_{r_{41}}$ 、 $A_{r_{42}}$ 、 $A_{r_{51}}$ 、 $A_{r_{61}}$ および $A_{r_{62}}$ で表されるアリール基は、 π 電子の数が $4n+2$ (n は自然数) であれば特に制限はなく、単環でも縮合環でもいい。さらに該アリール基は置換基によって置換されていてもよく、該置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アミノ基、ハロ

10 【0043】

【化11】

一般式 (F2)



ゲン原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ホスホンアミド基、カルバモイル基、エステル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、シリル基等が挙げられる。また該アリール基の互いに隣接する場所に複数の置換基が置換する場合には、互いに縮合して炭化水素環または複素環を形成してもよく、さらにはスピロ構造を有する部分があつてもよい。

30 【0045】一般式 (N1)、(A1)、(A2)、(A3)、(B1)、(C1) および (D1) において、 A_r 、 $A_{r_{11}}$ 、 $A_{r_{12}}$ 、 $A_{r_{13}}$ 、 $A_{r_{21}}$ 、 $A_{r_{22}}$ 、 $A_{r_{23}}$ 、 $A_{r_{31}}$ 、 $A_{r_{32}}$ 、 $A_{r_{33}}$ 、 $A_{r_{41}}$ 、 $A_{r_{42}}$ 、 $A_{r_{51}}$ 、 $A_{r_{61}}$ および $A_{r_{62}}$ で表される芳香族複素環基は、 π 電子の数が $4n+2$ (n は自然数) である単環もしくは縮合環の複素環化合物の任意の位置から水素原子を一つ取り除いた芳香族複素環基であり、該複素環化合物としては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、1, 3, 5-トリアジン等が挙げられ、それら複素環はさらに縮合環を形成していてもよい。

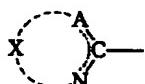
40 【0046】一般式 (N1)、(B1)、(C1)、(D1)、(F1) および (F2) において、 R 、 R_{41} 、 R_{51} 、 R_{61} 、 R_{62} 、 R_{81} 、 R_{82} 、 R_{91} および R_{92} で表される置換基としては、置換可能なものであれば特に制限はないが、代表的には、アルキル基、シクロアル

50 に制限はないが、代表的には、アルキル基、シクロアル

キル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アミノ基、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホニアミド基、ホスホニアミド基、カルバモイル基、エステル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、シリル基等が挙げられる。また、該置換基中の互いに隣接する場所に複数の置換基が置換する場合には、互いに縮合して炭化水素環または複素環を形成してもよく、さらにはスピロ構造を有する部分があつてもよい。一般式(N1)において、

【0047】

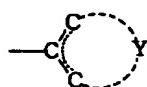
【化12】



で表される含窒素複素環基としては、5員または6員の 6π 系の芳香族複素環が好ましく、具体的には、2-ピリジル基、2-ピリミジル基、6-ピリミジル基、2-ピラジル基、3-ピリダジル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基、3-イソオキサゾリル基、3-イソチアゾリル基、3-フラザニル基、3-ピラゾリル基、2-イミダゾリル基、4-イミダゾリル基、2-ピロロ基、2-オキサジアゾリル基、2-チアジアゾリル基、2-(1, 2, 4-トリアゾリル)基、2-(1, 3, 5-トリアジル)基、3-(1, 2, 4-トリアジル)基等が挙げられる。さらに該含窒素複素環は、例えば、R₄₁の説明で示したような置換基によって置換されていてもよく、さらに縮合環(例えば、2-ピリジル基に炭化水素環を縮合させた2-キノリル基、3-ピラゾリル基に複素環を縮合させた6-(1H-ピラゾロ[5, 1c][1, 2, 4]トリアゾリル)基等)を形成してもよい。一般式(N1)において、

【0048】

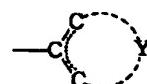
【化13】



で表される芳香族炭化水素環基は、 $4n+2\pi$ 系の芳香族炭化水素化合物から任意の位置の水素原子を1つ取り除いたものであり、具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントラセニル基、1-アントラセニル基、9-フェナントリル基、2-トリフェニルエニル基、3-ペリレニル基等が挙げられる。さらに該炭化水素環は、例えば、R₄₁の説明で示したような置換基によって置換されていてもよく、さらに縮合環(例えば9-フェナントリル基に炭化水素環を縮合させた9-ピレニル基、フェニル基に複素環を縮合させた8-キノリル基等)で置換されてもよい。一般式(N1)において、

【0049】

【化14】

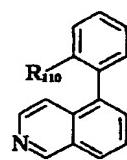
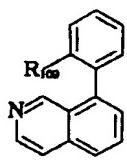
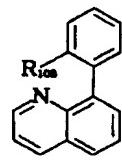
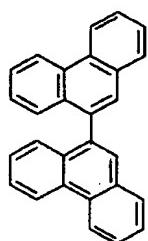
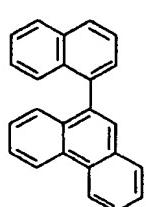
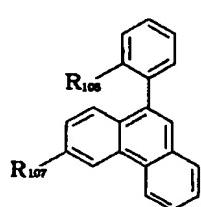
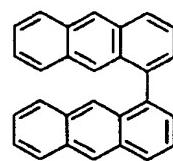
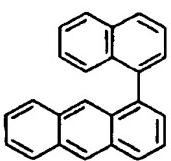
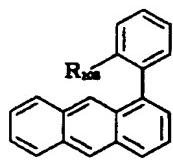
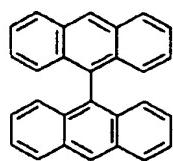
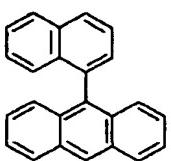
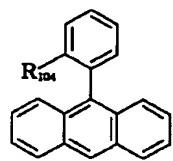
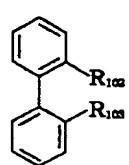
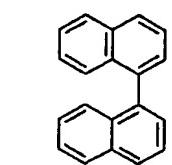


で表される芳香族複素環基は、含窒素芳香族複素環に結合する部分の両隣接位が炭素原子であり、かつ、 $4n+2\pi$ 系の芳香族基であれば特に制限はなく、具体的には、3-ピリジル基、5-ピリミジル基、4-ピリダジル基、5-ピリダジル基、4-イソオキサゾリル基、4-イソチアゾリル基、4-ピラゾリル基、3-ピロロ基、3-フリル基、3-チオフェニル基等が挙げられる。さらに該複素環は、例えば、R₄₁の説明で示したような置換基によって置換されていてもよく、さらに縮合環を形成してもよい。

【0050】以下に、「内部回転異性性を付与しうる結合を持つビアリール基」を有する置換基の基本骨格(基本骨格の任意の位置の水素原子を取り除いたものが置換基となる。また、これら基本骨格はさらにR₄₁の説明で示したような置換基によって置換されればよく、さらに複合環を形成してもよい。)の一例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

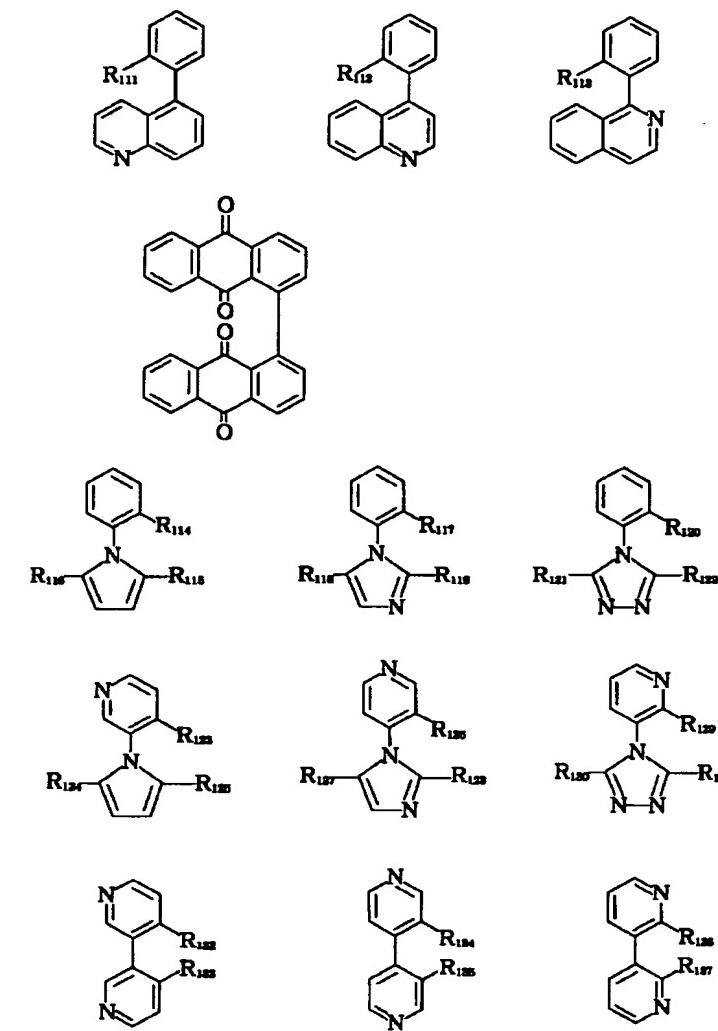
【0051】

【化15】

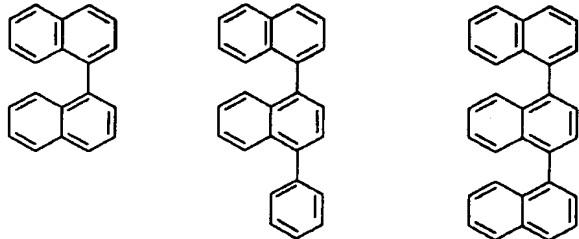


【0052】

【化16】

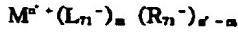


【0053】
【化17】



【0054】
【化18】

一般式(E1)



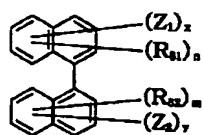
一般式(E1)においてMで表される金属元素は、1価から4価のイオン構造が採れるものであれば特に制限はないが、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg、Pd、Cu、B、Al、Ga、In、Tl、S

i、Geが好ましく、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cu、B、Al、Ga、Inがさらに好ましく、Be、Al、Zn、Gaが最も好ましい。

【0055】一般式(E1)において、 L_{n-} で表されるMとイオン結合を形成し、かつ、Mに配位可能な部分を有する1価のアニオンとは、酸性状態では酸素原子、硫黄原子または窒素原子上にプロトンが付加された状態を探りうるもの、すなわち、解離性基(例えば、 $-O^-$ 、 $H^- = NH$ 、 $-SH$ からプロトンを1つ取った基)を有し、かつ、該解離基から2ないし3原子隔てた位置に窒素原子またはカルコゲン原子(O、S、Se、Te)のような金属に配位可能な原子を有するものであり、例えば、8-ヒドロキシキノリンの水酸基からプロトンを取った酸素アニオン、1H-2-(-ピラゾリル)イミダゾールの1位のNHからプロトンを取った窒素アニオン等が挙げられる。一般式(E1)において、 R_{n-} で表されるMとイオン結合を形成する1価のアニオンは、pH 8以上の塩基性条件下でアニオンを発生するものであれば特に制限はなく、例えば、4-ヒドロキシ-1,

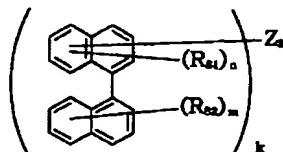
ービフェニル、2-メルカプトナフタレン、1h-ピラゾロ[5,1c][1,2,4]トリアゾールからプロトンを1つ取り除いたアニオン等が挙げられる。

一般式(F1)



【0056】
【化19】

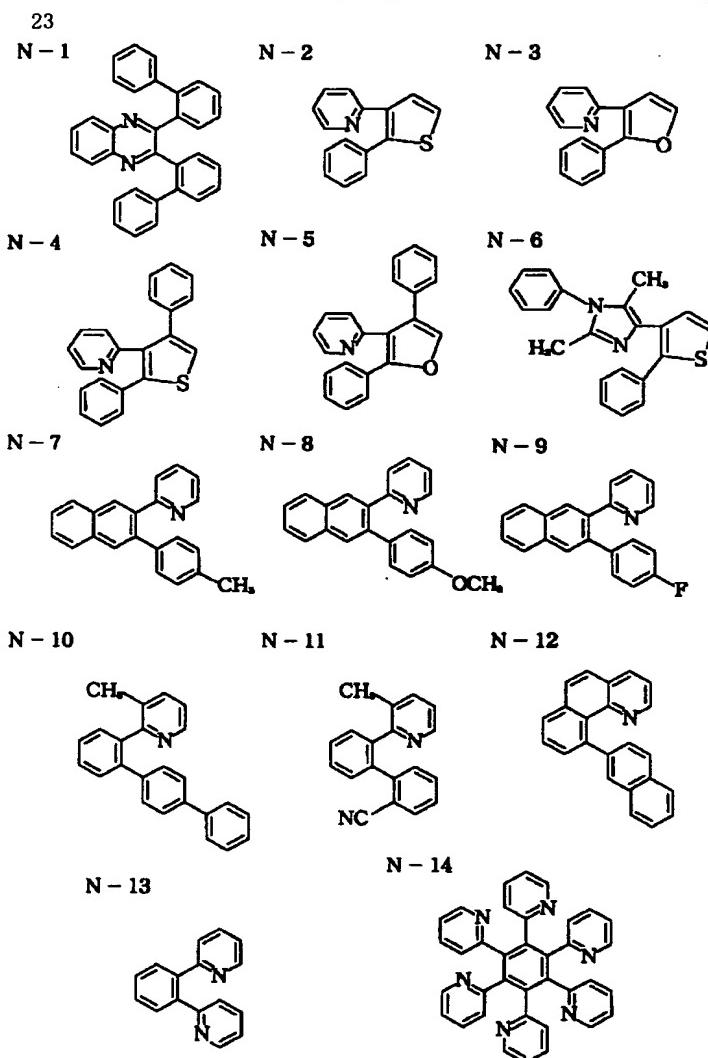
一般式(F2)



【0057】一般式(F1)において、Z₁およびZ₂で表される1価の発光性化合物残基とは、室温下で発光を示す化合物の任意の位置から水素原子または置換基を1つ取り除いたものをいい、一般式(F1)において、Z₂で表されるk価の発光性化合物残基化合物とは、室温下で発光を示す化合物の任意の位置から水素原子または置換基をk個取り除いたものをいう。上記室温下での発光は蛍光発光でも燐光発光でもよい。

【0058】発光性化合物残基となりうる発光性化合物としては、レーザー色素のように可視領域に吸収を有する蛍光色素でも、蛍光増白剤のように紫外領域に吸収を有する蛍光化合物でも、さらにポルフィリンのプラチナ錯体やビアセチルのような燐光発光化合物でもよい。具体的には、例えば、八木國夫、吉田善一、太田利一共著「蛍光—理論・測定・応用一」(南江堂)の第99ページ～122ページに記載されている有機蛍光物質、同書第251ページ～270ページに記載されている蛍光増白剤、さらに同書第274ページ～287ページに記載されている蛍光色素がその代表例として挙げられ、特に好ましくは、トリフェニレンやペリレン等に代表される縮合環式芳香族炭化水素環化合物、p-ターフェニルやクオーターフェニル等に代表される線状共役多環式炭化水素化合物、アクリジン、キノリン、カルバゾール、カルバゾン、フルオレン、キサンチオン、アロキサジン、アクリドン、フラボン、クマリン、ナフトイミダゾール、ベンゾオキサゾール及びジベンゾフェナジン等に代

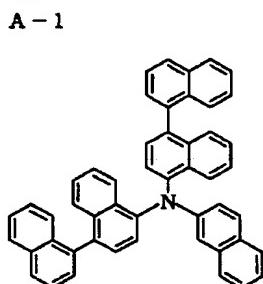
- 10 表される縮合環式芳香族複素環化合物、チアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール及びトリアゾール等に代表される芳香族複素環化合物、アミノクロロマレイックイミド、メチルアミノシトラコニックメチルイミド、デカペンタエンカルボン酸及びデカペンタエンジカルボン酸等に代表される共役系脂肪族化合物、アクリジンオレンジNO₂、メチレンブルー、フルオロセイン、エオシン、ローダミン及びベンゾフラビン等に代表される蛍光色素化合物、オキサカルボシアニン、カルボシアニン、チアカルボシアニン及び2-(アニリノポリエチニル)-ベンゾチアゾール等の感光色素化合物、ポルフィリン、クロロフィル及びリボフラビン等に代表される天然色素化合物、ジアミノスチルベン、ジスチリルベンゼン、ベンジジン、ジアミノカルバゾール、トリアゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾロン、ジヒドロピリジン、クマリン、カルボスチリル、ジアミノジベンゾチオフェンオキシド、ジアミノフルオレン、オキサシアニン、アミノナフタルイミド、ピラゾリン及びオキサジアゾール系の蛍光増白剤等が挙げられ、さらにこれらは置換基を有していてもよく、さらに縮合環を形成してもよい。以下に本発明の化合物の具体例を挙げるが、本発明はそれらに限定されるものではない。
- 20 【0059】
【化20】



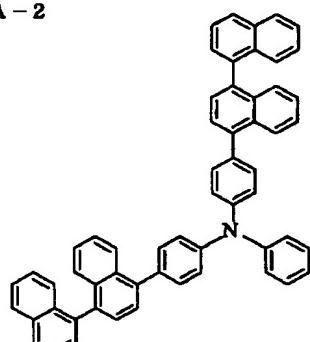
【0060】

【化21】

25

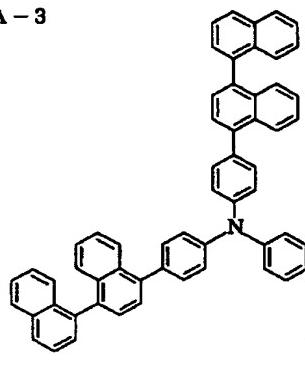


A - 2

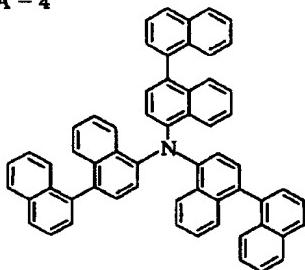


26

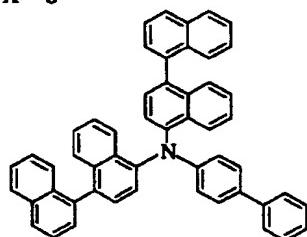
A - 3



A - 4



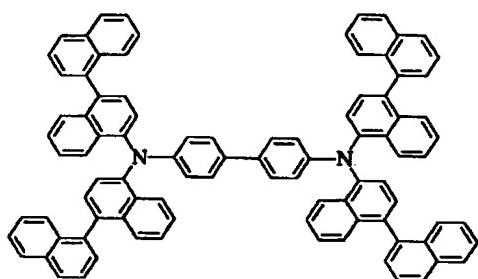
A - 5



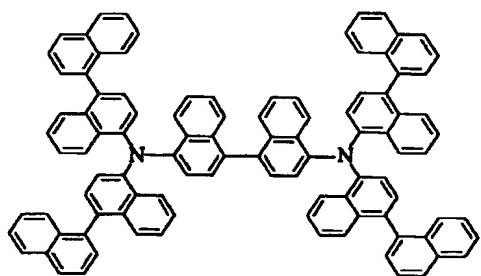
【0061】
【化22】

A - 6

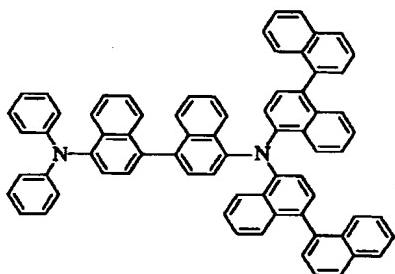
27

【0062】
【化23】

A - 7



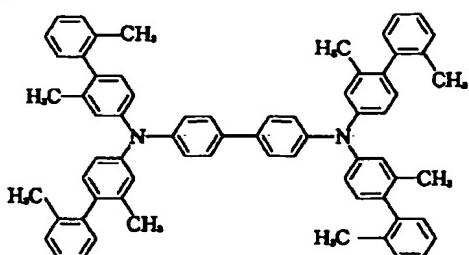
A - 8



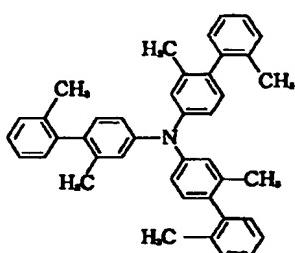
29

30

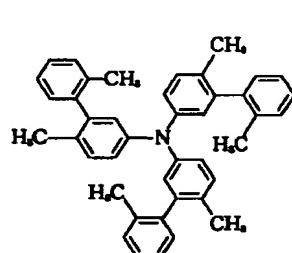
A - 9



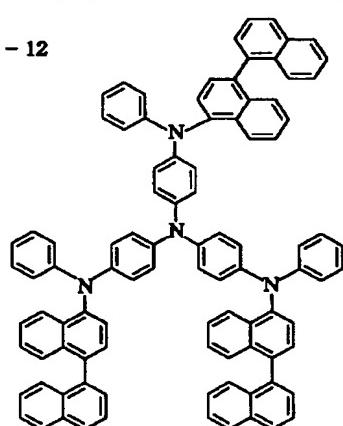
A - 10



A - 11

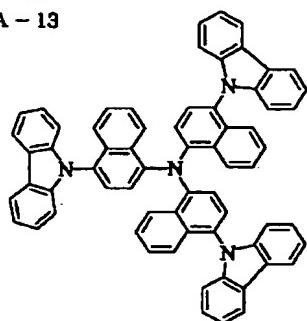


A - 12

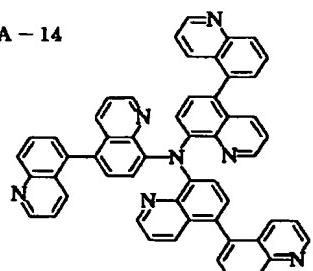


【0 0 6 3】

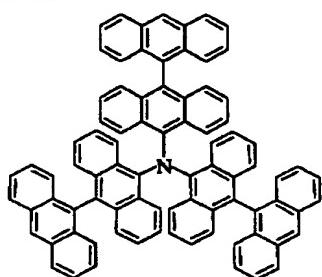
【化 2 4】

31
A - 13

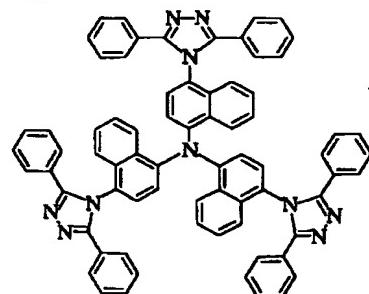
A - 14



A - 15



A - 16

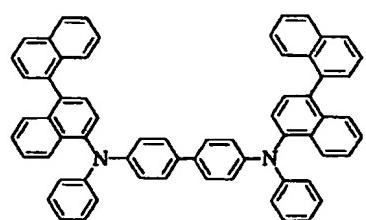


【0064】

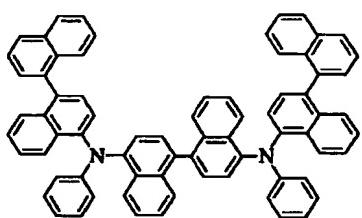
【化25】

A - 17

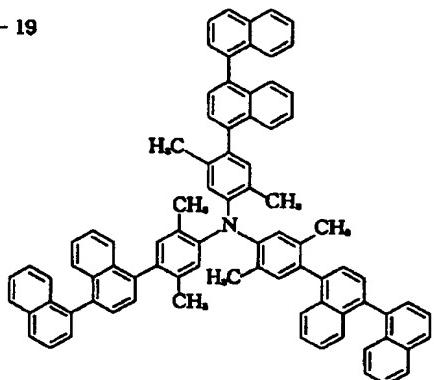
33

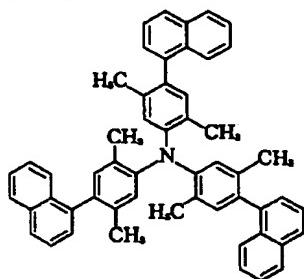
【0065】
【化26】

A - 18

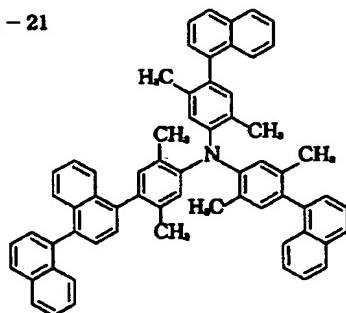


A - 19



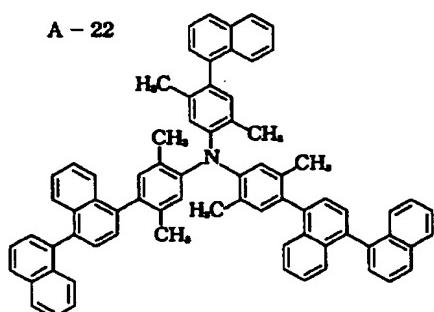
35
A - 20

A - 21

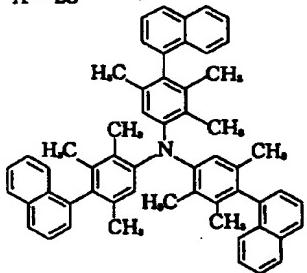


36

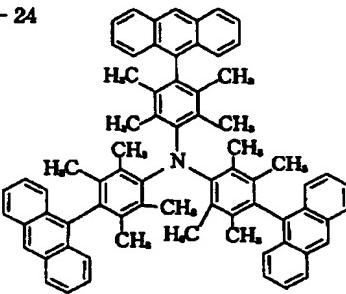
A - 22



A - 23



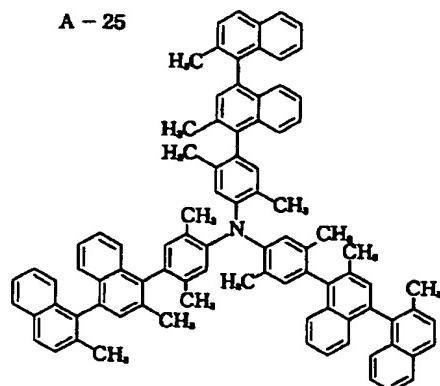
A - 24



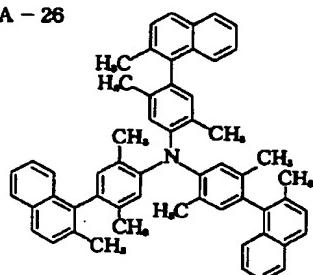
【0066】

【化27】

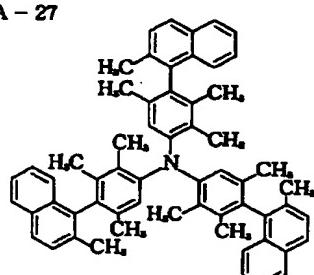
A - 25



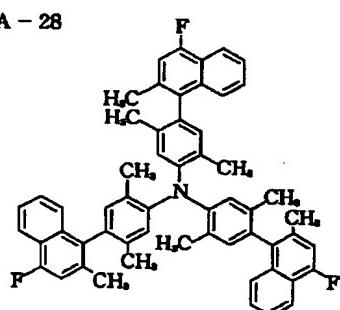
A - 26



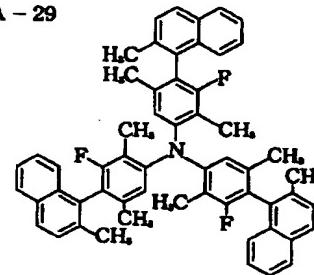
A - 27



A - 28



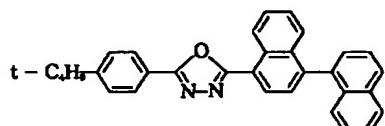
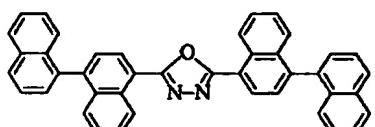
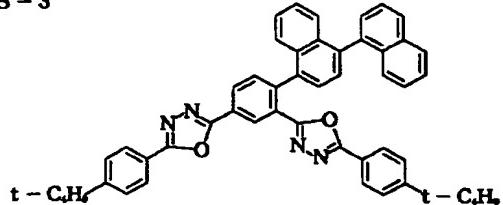
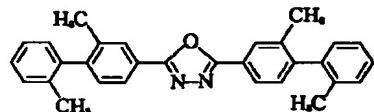
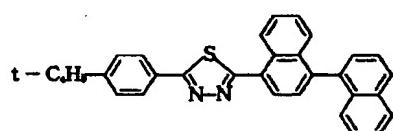
A - 29



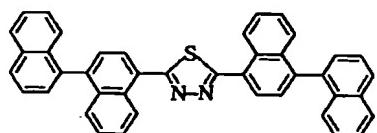
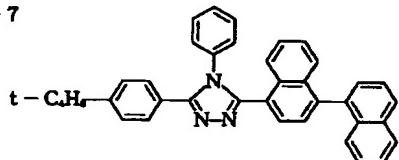
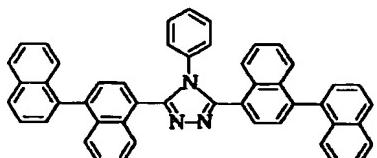
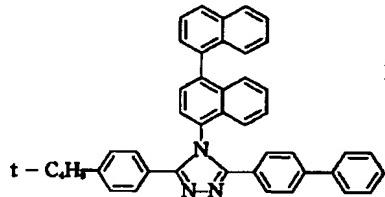
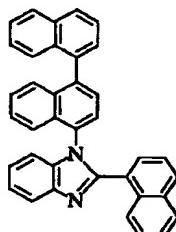
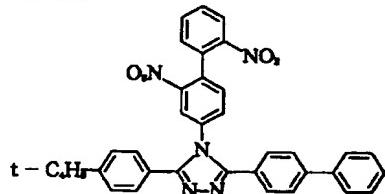
【0067】

【化28】

39

B - 1【0068】
【化29】**B - 2****B - 3****B - 4****B - 5**

41

B - 6**B - 7****B - 8****B - 9****B - 11****B - 10**

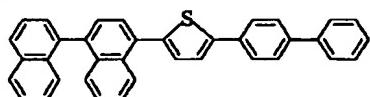
【0069】

【化30】

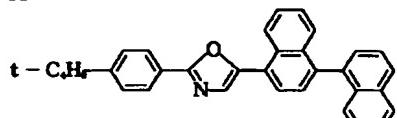
42

43

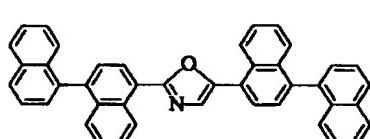
B - 12



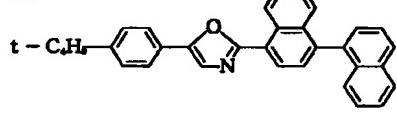
B - 13



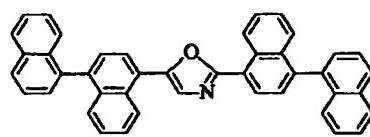
B - 14



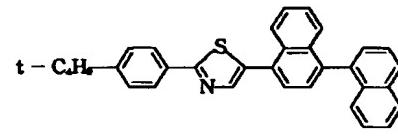
B - 15



B - 16

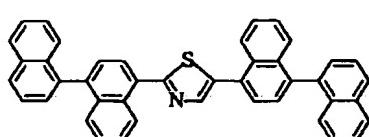


B - 17

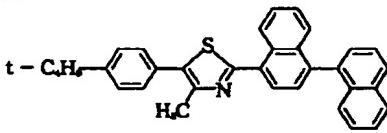


【0070】

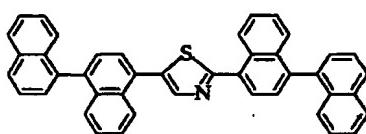
44

【化31】
B - 18

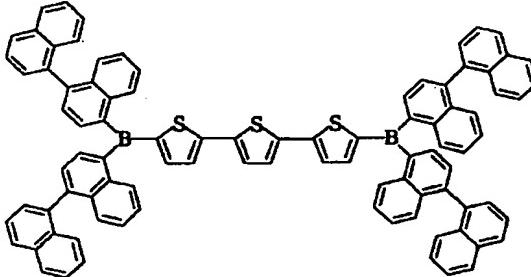
B - 19



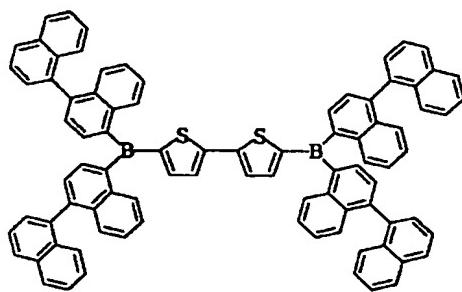
B - 20



B - 21

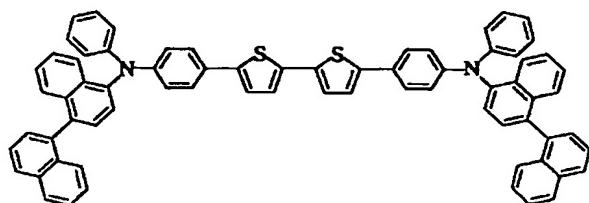
【0071】
【化32】

45
B - 22

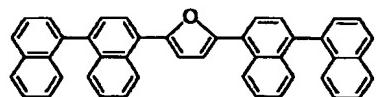


46

B - 23



B - 24

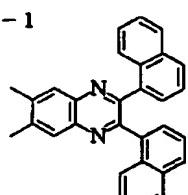


【0072】

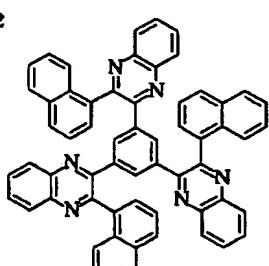
【化33】

47

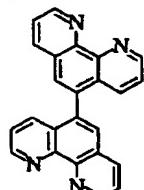
C - 1



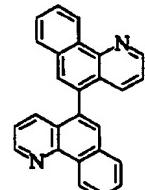
C - 2



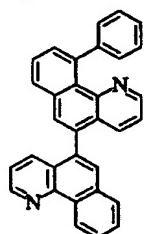
C - 3



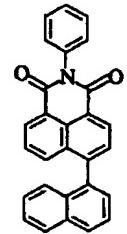
C - 4



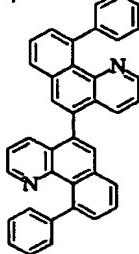
C - 5



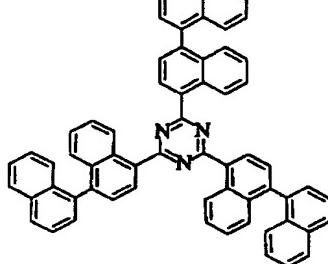
C - 6



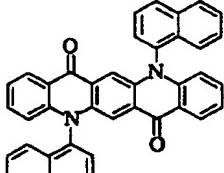
C - 7



C - 8

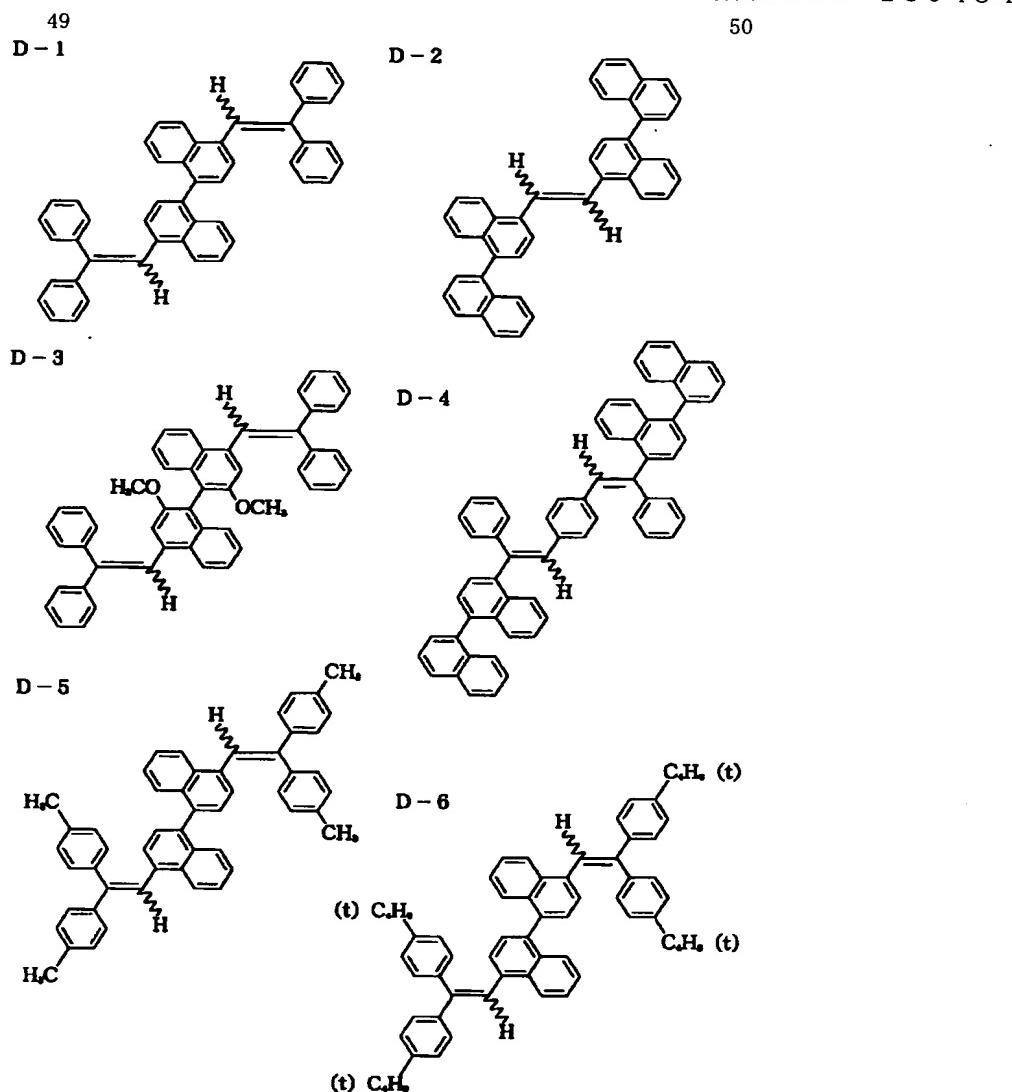


C - 9



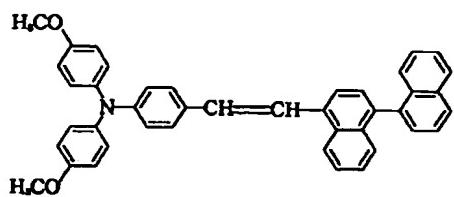
【0073】

【化34】

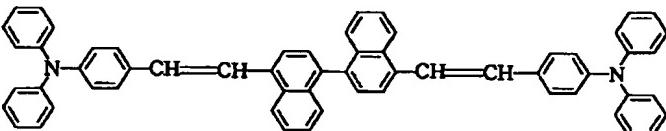


【0074】

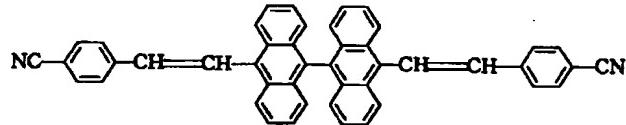
【化35】

51
D - 7

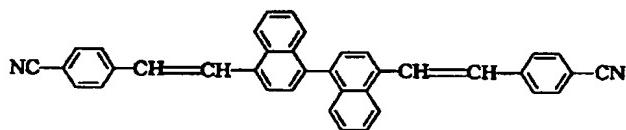
D - 8



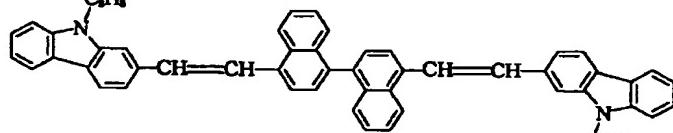
D - 9



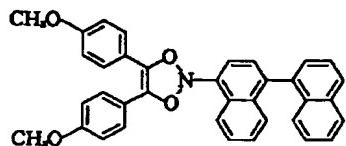
D - 10



D - 11

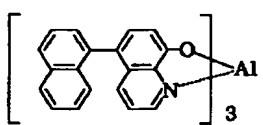


D - 12

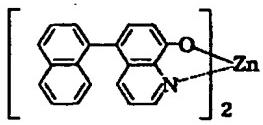


【0075】

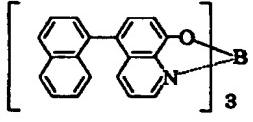
【化36】

53
E - 1

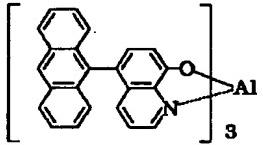
E - 3



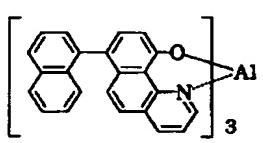
E - 5



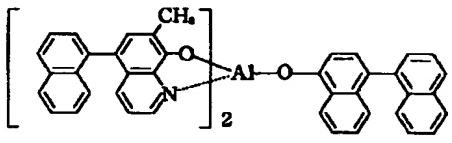
E - 7



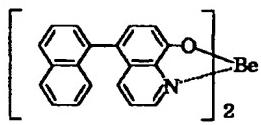
E - 9



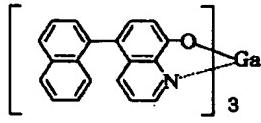
E - 11



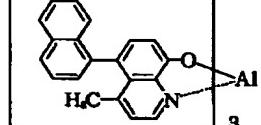
E - 2



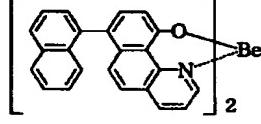
E - 4



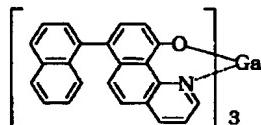
E - 6



E - 8

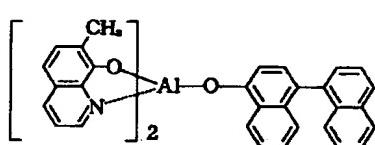


E - 10

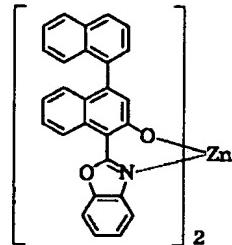


【0076】

【化37】

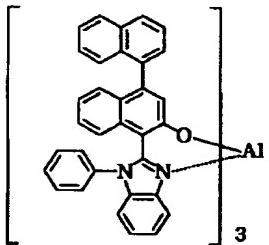
55
E - 12

E - 13

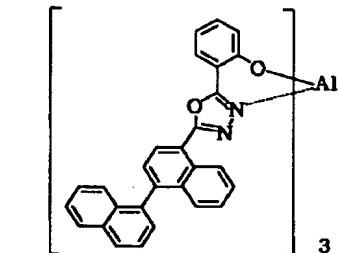


56

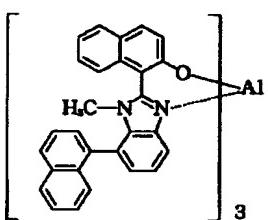
E - 14



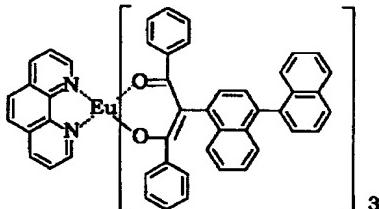
E - 15



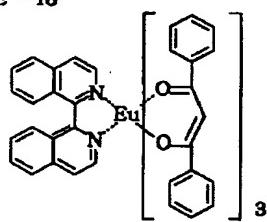
E - 16



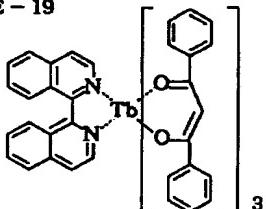
E - 17



E - 18



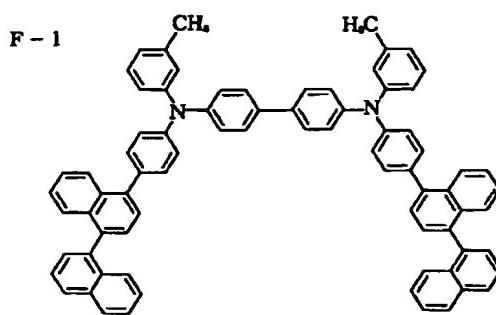
E - 19



【0077】

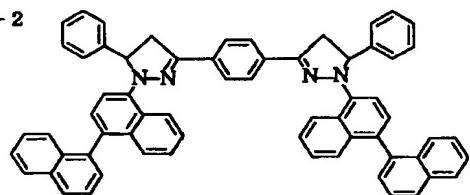
【化38】

57

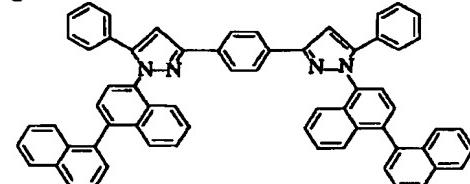


58

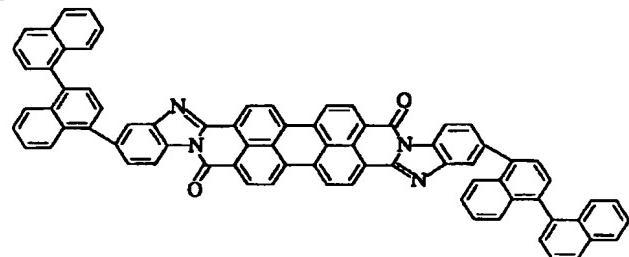
F - 2



F - 3

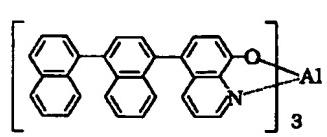


F - 4

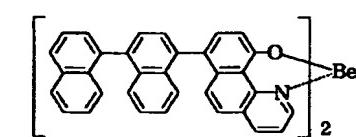


[0078]

【化39】

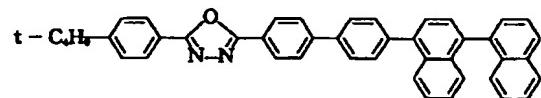
59
F - 5

F - 6

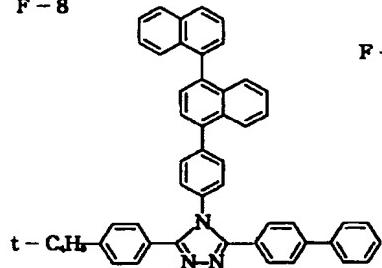


60

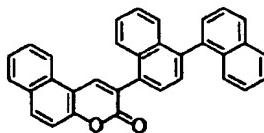
F - 7



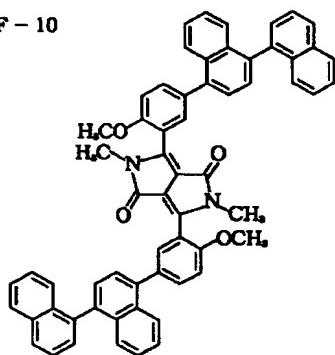
F - 8



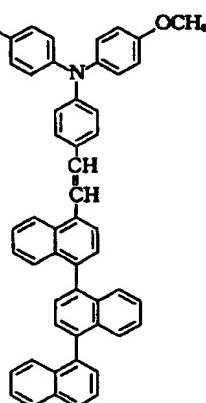
F - 9



F - 10



F - 11

【0079】
【化40】

る旨が開示されてている。これらは本発明に用いることができる。

【0083】本発明の無機半導体には、アパタイト被膜チタニアを用いてもよい。プラスチックス、ゴム、紙、塗料などの有機系材料に酸化チタンを配合した場合、酸化チタンの強い酸化力が、着色や劣化等を引き起こす点等の問題があるが、アパタイト被膜チタニアを用いることによりこれらを解消できる。また、特開平11-290694号公報に開示されているようにアパタイトが有

10 害物質等を吸着させることができており、有害物質を吸収し、かつ、光触媒作用で分解促進を同時に満たす光触媒体を得ることができる。

【0084】本発明において、無機半導体として、有機・無機傾斜膜を用いてもよい。有機・無機傾斜膜とは、無機半導体が有機樹脂中で成分濃度傾斜構造を有する膜をいい、特開平9-328557号公報で開示されているような酸化チタンと熱可塑性樹脂を成分濃度傾斜構造を持って分散した成形材料、フィルム、繊維等が挙げられる。これにより必要な部所に金属酸化物濃度を部分的に高め、かつ、金属酸化物濃度を高くしてもクラックを生じさせない、樹脂と無機半導体の複合体の製造が可能である。

【0085】本発明において無機半導体を、面状発光体の面の上に直接、設けてもよい。さらに間接的に設けてもよく、例えば、天井と床や、箱の中の底の部分と天井の部分や壁同士など、支柱、壁、部品等で接した面、部位間において空間を挟んで間接的に面発光体と無機半導体を設置することができる。さらに、光ファイバー等を介在させて導光させててもよい。

30 【0086】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

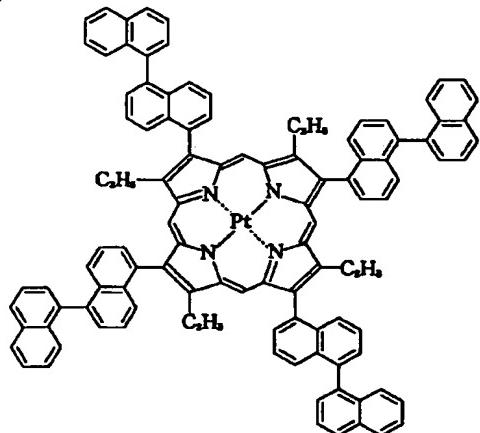
【0087】UV-1面状発光体（紫外発光有機EL素子）

ガラス上にITOを150nm厚で成膜して形成した陽極を有するガラス基板（NHテクノグラス社製NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル) [1,1'-ビフェニル]-4,

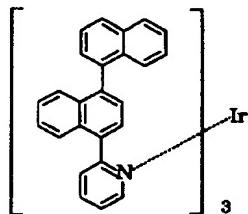
4'-ジアミン(TPD) 200mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにp-クウォーターフェニル(PQP) 200mgを入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(A1q,)を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。

50 【0088】次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧

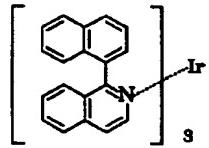
F-12



F-13



F-14



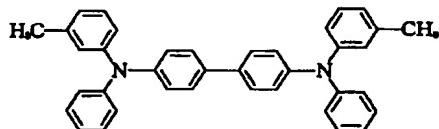
した後、TPDの入った前記加熱ポートに通電して、20°Cまで加熱し、蒸着速度0.1nm～0.3nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚60nmの正孔注入層を設けた。さらに、PQPの入った前記加熱ポートを通電して220°Cまで加熱し、蒸着速度0.1nm～0.3nm/secで前記正孔注入層上に蒸着して膜厚40nmの発光層を設けた。さらに、Alq₃の入った前記加熱ポートを通電して250°Cまで加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記発光層の上に蒸着して膜厚20nmの電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0089】次に、真空槽をあけ、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム3gを入れ、タンクスチン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電して蒸着速度1.5nm～2.0nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度0.1nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極を形成し、紫外線発光有機EL素子UV-1を作製した。この素子のITO電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流10ボルトを印加したところ、発光最大波長380nmの発光を得た。

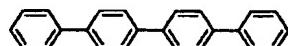
【0090】

【化41】

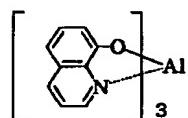
TPD



PQP



Alq₃



	脱臭性	消費電力	
実施例1	良好に脱臭された	0.0002W	本発明
実施例2	きわめて良好に脱臭された	0.0002W	本発明
実施例3	良好に脱臭された	0.04W	本発明
比較例1	脱臭効率が悪かった	20W	比較例

【0096】実施例4

125mlのチタンイソプロポキシドを20mlのイソ

【0091】UV-2面状発光体

紫外発光LED（日亜化学製）

実施例1

脱臭シート1の作成

光触媒である酸化チタン（日本アエロジル製；P25S6）10重量部を含有する凝集体分散液と、0.5デニール×5mmの熱可塑性樹脂繊維（帝人製；ポリエチル繊維）38重量部、2デニール×5mmの芯鞘構造を有する熱可塑性樹脂繊維（ユニチカ製；マルティーナ#4080）40重量部及び分散剤からなる熱可塑性樹脂繊維分散液とを攪拌しながら混合し、丸網型抄造機にて脱臭シートAを抄造、100°Cで乾燥し、脱臭シート1を作成した。UV-1面状発光体の上に脱臭シート1を貼りつけ、防臭装置1とした。UV-1面状発光体は単三電池4本で駆動した。その時の消費電力は0.0002Wであった。

【0092】実施例2

脱臭シート1から30cm離した所にUV-1面状発光体を設置し、防臭装置2とした。UV-1面状発光体は

20単三電池4本で駆動した。その時の消費電力は0.0002Wであった。

【0093】実施例3

防臭シート1から30cm離した所にUV-2面状発光体を設置し、防臭装置3とした。UV-2面状発光体は

20単三電池4本で駆動した。その時の消費電力は0.04Wであった。

【0094】比較例1

脱臭シート1から30cm離した所に照明用光源として20W蛍光灯を設置し、脱臭機能付照明装置4とした。蛍光灯は家庭用電源から駆動した。脱臭性試験：1

m³の密閉容器中に実施例1～3および比較例1に記載の照明器具を各1個ずつ設置し、注射器を用いてタバコの主な臭い成分のひとつであるアセトアルデヒドを注入し、光源を点灯し、30分後の臭気で脱臭性を評価した。得られた結果を表1に示す。

【0095】

【表1】

プロピルアルコールに加えた後、750mlの蒸留水に搅拌しながら滴下し、硝酸銀5gと硝酸亜鉛6水和物1

2 g、70%の硝酸 6 ml を添加した。この溶液を 80 ℃で 8 時間加熱して透明なソル液を調製し、以下に示すように、スピンドルコート法により酸化錫電極を設けたガラス基板（酸化錫ガラス基板）上に酸化チタン膜をコートした。まず、酸化錫ガラス基板を 1 分間に 300 回転の速度で回転させながらこのソル液を滴下し、乾燥した後、400 ℃で焼成した。これを 20 回繰り返した後、550 ℃で焼成して約 5 μm の酸化チタン膜を酸化錫ガラス基板上に作った。これを 2 g / l の塩化白金酸カリウムのエタノール水溶液に入れ、マグネットスターラーで攪拌しながら、100W の水銀ランプの光を 4 時間照射し、光電着法で酸化チタン膜の表面に白金をコートした（抗菌抗カビ性セラミックス 1）。

【0097】得られた抗菌抗カビ性セラミックス 1 の抗菌抗カビ効果を次の方法で調べた。まず、肉エキスブイヨン培地で培養したブドウ球菌または大腸菌の菌液 1 ml を試料の上に 2 か所滴下し、その上にメンプラン・フィルターを乗せ、37 ℃にて 3 時間、UV-1 面状発光体から光照射しつつ静置培養を行った。UV-1 面状発光体は単三電池 4 本で駆動した。その時の消費電力は 0.0002W であった。その後、燐酸緩衝液を加え、振とうした後、1 ml 取り出し、混和平板培養法により生残菌数を測定した。その結果、ただの酸化錫ガラスを用いて行ったプランクテストに比べ、ブドウ球菌の場合で 99.8% の、または大腸菌の場合で 99.1% の減菌率が得られた。

【0098】比較例 2

実施例 4 と同様に抗菌抗カビ性セラミックス 1 を用い、肉エキスブイヨン培地で培養したブドウ球菌または大腸菌の菌液 1 ml を試料の上に 2 か所滴下し、その上にメンプラン・フィルターを乗せ、37 ℃にて 3 時間、20 W 蛍光灯から光照射しつつ静置培養を行った。蛍光灯は家庭用電源から駆動した。その後、燐酸緩衝液を加え、振とうした後、1 ml 取り出し、混和平板培養法により生残菌数を測定した。その結果、ただの酸化錫ガラスを用いて行ったプランクテストに比べ、ブドウ球菌の場合で 80.6% の、または大腸菌の場合で 71.2% の減菌率が得られた。

【0099】実施例 5

平均分子量 8500、平均粒径 1 μm の四フッ化エチレン樹脂粉末 80 wt % とフッ化ビニリデン樹脂 14.5 wt % にフッ化オイル（パーカルオロポリエーテル）を 0.5 wt % を加えた樹脂成分に、平均粒径 50 μm のアナターゼ型酸化チタン粉末をそれぞれ 5.0 wt % 加えて酢酸ブチルで希釈し、ボールミルを用いて攪拌しフッ素樹脂塗料を作製した。これらのフッ素樹脂塗料をエポキシ樹脂を主材料とする FRP 板にスプレー塗装した（防汚板 1）。

【0100】得られた防汚板について、屋外暴露による表面の防汚評価を行った。サンプルの暴露はビル屋上

（東京都日野市）で北側日の当たらない物陰で行った。そこに防水加工した UV-1 面状発光体にて光照射し、1 ヶ月後の汚れを目視により評価した。UV-1 面状発光体は単三電池 4 本で駆動した。その時の消費電力は 0.0002W であった。防汚板 1 の表面上にほとんど、汚れは付いていなかった。

【0101】比較例 3

実施例 5 と同様にして比較の防汚実験を行った。防汚板 1 を同様にビル屋上（東京都日野市）で北側日の当たらない物陰に置き 20W 蛍光灯で光照射した。蛍光灯は家庭用電源で駆動した。1 ヶ月後の汚れを目視により評価すると縦方向の雨筋や水垢が認められた。

【0102】実施例 6

図 1 に示す 5 cm 角の正方形で厚さ 3 cm の大きさの脱臭装置を作成した。図 1 において、1 は基板、2 は UV-1 面状発光体、3 は脱臭シート 1、4 は送風ファンである。冷蔵庫の脱臭装置とした電源は単三電池 4 本で駆動させた。その時の消費電力は 0.0002W であった。脱臭装置を使用することにより、冷蔵庫内の脱臭がされた。

【0103】実施例 7

比重 1.055 で温度が 8 ℃の石灰乳（水酸化カルシウムの水懸濁液）7000 リッターに、炭酸ガス濃度 27 重量% の炉ガスを 24 m³ の流速で導通し pH 9 まで炭酸化反応を行った。その後 40 ~ 50 ℃で 5 時間攪拌熟成を行うことにより粒子間のアルカリを溶出させ pH 10.8 として分散させ、電子顕微鏡写真より測定した平均粒子径 0.05 μm で粒度分布測定器（株式会社島津製作所製 SA-C P 3）により測定した平均粒子径が 30 0.48 μm である炭酸カルシウムの水懸濁液 A を調製した。

【0104】表 2 に記載した原料及び混合条件に従い、邪魔板付きで、直径 0.6 m のタービン羽根 1 枚の攪拌機付きの 0.4 m³ ステンレスタンクに、希釈により濃度を調整及び温調した上記炭酸カルシウムの水懸濁液 A の水懸濁液を投入し、攪拌下において燐酸の希釈水溶液を滴下混合し、Ca/P の原子比 1.85、攪拌時間 2.5 時間、液温度 27 ℃、pH = 6.5 ~ 7、攪拌羽根周速 6 m / 秒の条件で熟成した。熟成終了後、攪拌しながら光触媒酸化チタンを 30% 添加し、27 ℃、1.2 時間、攪拌羽根周速 0.5 m / 秒の条件で光触媒酸化チタンを担持せしめた。次いで、常法に従い、脱水、乾燥を行うことにより粒子表面が花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトで被覆された粒子に酸化チタンを担持した粒子を調製した。

脱臭シート 2 の作成

オレフィン系樹脂に上記酸化チタンを担持した粒子を 5 重量% 配合したフィルムを作成し防臭シート 2 とした。

【0105】脱臭シート 2 から 30 cm 離した所に UV

50 - 1 面状発光体を設置し防臭装置 5 とした。UV-1 面

状発光体は単三電池4本で駆動した。その時の消費電力は0.0002Wであった。極めて高く良好な脱臭性を示した。

【0106】

【表2】

調整後の炭酸カルシウムの水懸濁液の固形分濃度(%)	8
炭酸の希釈水溶液の固形分濃度(%)	5
(混合)	
Ca/Pの原子比	1.85
時間(hr)	2.5
水懸濁液温度(°C)	27
水懸濁液pH	8.5-7.0
搅拌羽根周速(m/秒)	6
(熟成)	
Ca濃度(%)	1.7
時間(hr)	12
水懸濁液温度(°C)	27
水懸濁液pH	7.5-8.0
搅拌羽根周速(m/秒)	6
(光触媒酸化チタン組体)	
光触媒酸化チタン添加量(純分)	30
温度(°C)	27
時間(hr)	12
搅拌羽根周速(m/秒)	0.5

【0107】実施例8

脱臭シート3の作成

ビスフェノール・A型エポキシ樹脂と脂肪族ポリアミン系のエポキシ硬化剤（エピクロンB・053；大日本インキ化学工業株式会社製）（重量比=10:3）を均質になるまで十分に攪拌混合した。混合液をアルミカップに流入して、80°Cで6時間熱処理を行った後、更に8

0°Cで1時間熱処理を行いエポキシ樹脂を部分硬化した。

【0108】得られた部分硬化物を、テトラエトキシチタン（TET；東京化成株式会社製特級試薬）10g、アセチルアセトン8.7g、テトラヒドロフラン（THF）5gの組成の含浸液に浸漬させた。その時、液の温度は30°Cに保った。混合溶液より取り出して、表面の溶液を良く拭き取った後、室温（25°C、50%）で約15時間乾燥後、80°Cで24時間、150°Cで3時間熱処理を行いクラックのないエポキシ樹脂と酸化チタンとの複合体を得た。これを脱臭シート3とした。

【0109】脱臭シート3から30cm離れた所にUV-1面状発光体を設置し防臭装置6とした。UV-1面状発光体は単三電池4本で駆動した。その時の消費電力は0.0002Wであった。良好な脱臭性を示した。

【0110】実施例9

UV-3面状発光体（紫外発光有機EL素子）UV-1面状発光体のガラス基板をフレキシブルなフィルムに変えることにより、フレキシブルなUV-3面状発光体（紫外発光有機EL素子）を作成した。実施例1と同様に脱臭シート1を貼り付けることにより、フレキシブルな脱臭装置を作成することができた。

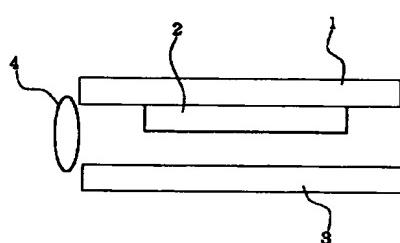
【0111】

【発明の効果】本発明によれば、脱臭・抗菌・防汚・防かびが、水銀フリーで、高効率、省電力、省スペースな装置で実施でき、かつ、フレキシブル化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】脱臭装置を説明するための図である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4C080 AA07 BB02 BB05 BB08 CC02
HH05 MM02 QQ11 QQ20
4D048 AA02 AA06 AA22 AB01 AB03
BA07X BA07Y BA15Y BA16Y
BA18Y BA21Y BA22Y BA27Y
BA36Y BA41X BA42Y BA44Y
BB03 CA06 CD10 EA01
4G069 AA03 BA04A BA04B BA48A
BB04A BB04B BB06A BC22A
BC25A BC38A BC50A BC60A
BC66A BD07A CA01 CA07
CA10 CA12 CA13 CA17 DA06
EA11 EC22X EC22Y